

SILICONE FÜR DIE HOCHSPANNUNGSTECHNIK - EIN ÜBERBLICK MIT FOKUS AUF MODERNE VERNETZUNGSSYSTEME

Dr. Jens Lambrecht*

Dr. Christiane Bär, Dr. Konrad Hindelang
Wacker Chemie AG, München

Der Beitrag beleuchtet nach einem kurzen Abriss zur Geschichte der Silicone den Stand der Anwendung dieser Materialien im Bereich der Mittel- und Hochspannungs-Isoliertechnik. Im zweiten Teil werden die für die Formteilherstellung gängigen Vernetzungsverfahren diskutiert und dabei auch auf das noch neue Verfahren der UV-initiierten Additionsvernetzung von Siliconkautschuken eingegangen.

1. Silicone für die elektrische Isolier- technik, geschichtliche Entwicklung, Herstellung und Arten

1.1. Kurzer Abriss zur Geschichte

Alle heute verwendeten Silicone gehen auf die Arbeiten von E.G. Rochow^a und R. Müller^b zurück. Beide arbeiteten zeitgleich mit Silizium und Halogensilanen. Die heute nach beiden Forschern benannte „Müller-Rochow-Synthese“, die Umsetzung von Silizium zu Chlorsilanen, ist die Vorstufe der Siloxane zur Produktion der Silicone [1], [2].

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN



PATENTSCHRIFT Nr. 1757

KLASSE 39b GRUPPE 22/06 AKZENZEICHENAW 2770 C 594051Vc/39b

Verfahren zur Herstellung von Silikonkunststoffen

Erfinder: Chemiker und Forschungsleiter Dr. RICHARD MÜLLER
Radebeul 1

Inhaber: Eigentum des Volkes
Rechts Träger:
VEB Silikonchemie, Radebeul 1

Patentart: Deutsches Wirtschaftspatent

Patentiert ab 23. Februar 1945
(auf Grund des § 77 des Patentgesetzes)

Tag der Ausgabe der Patentschrift: 24. August 1952

Abbildung 1: Deckblatt der Patentschrift von Richard Müller zur Herstellung von Silikonkunststoffen [3]

Im Februar 1945 reichte Müller, damals tätig in der „Chemischen Fabrik v. Heyden“ in Radebeul, sein Patent „Verfahren zur Herstellung von Silikonkunststoffen“ ein [3], (Abbildung 1).

Alle heute verfügbaren Ressourcen für die Herstellung von Siliconen arbeiten nach dem Müller-Rochow-Verfahren. Heute werden weltweit jährlich mehrere 100 kt an Siliconen gefertigt.

1.2. Zur Herstellung von Siliconen

Chlorsilane sind im chemischen Prozess die Bausteine, aus denen Silicone gefertigt werden. Das zur Herstellung der Chlorsilane notwendige Silizium (Abbildung 2) wird großtechnisch in Elektroöfen aus Quarz erschmolzen.

Die Ausbeute bei der Umsetzung zu Chlorsilanen kann so gesteuert werden, dass man überwiegend Dichlorsilan erhält, das im folgenden Hydrolyseschritt als Baustein für die Ketten des Poly(dimethylsiloxans), PDMS, (Abbildung 3) genutzt wird.

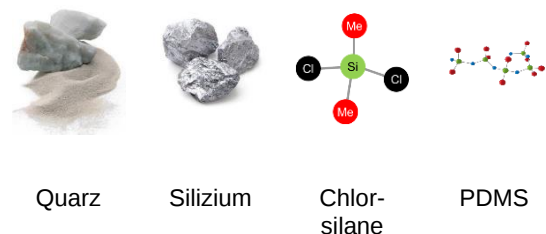


Abbildung 2: Quarz als Rohstoff für Silicone und Zwischenprodukte Silizium und Chlorsilane für Poly(dimethylsiloxane) bzw. Silicone

^a Eugene George Rochow, geb. 4. Oktober 1909 in Newark, New Jersey, gest. 21. März 2002 in Fort Myers, Florida, US-amerikanischer Chemiker

^b Richard Gustav Müller, geb. 17. Juli 1903 in Hartha, gest. 7. Juli 1999 in Radebeul, deutscher Chemiker

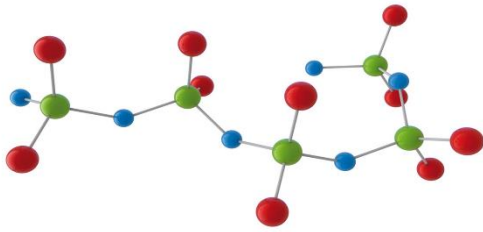


Abbildung 3: lineares Poly(dimethylsiloxan), Kugelmodell, grün: Silizium, blau: Sauerstoff, rot: Methylgruppe

Monochlorsilan wird als Baustein für die Kettenenden benötigt. Trichlorsilan eignet sich für die Herstellung verzweigter Strukturen, hauptsächlich für Siliconharze. Tetrachlorsilan wird in speziellen Flammreaktoren zu hochdisperser Kieselsäure verarbeitet, einem wichtigen verstärkenden Füllstoff für die Herstellung der Siliconelastomere.

1.3. Siliconelastomere und ihre Eigenschaften

Eine frühe Erwähnung von Siliconen im Einsatz für elektrische Isolierzwecke ist mit einem Patent der Siemens-Schuckertwerke aus dem Jahr 1957 belegt [4] (Abbildung 4). Man hat sich schon damals die positive Wirkung der wasserabweisenden Wirkung einer Siliconpaste, die Hydrophobie des Materials, zunutze gemacht, um „Spannungszusammenbrüche“ an einem Isoliergehäuse zu vermeiden.

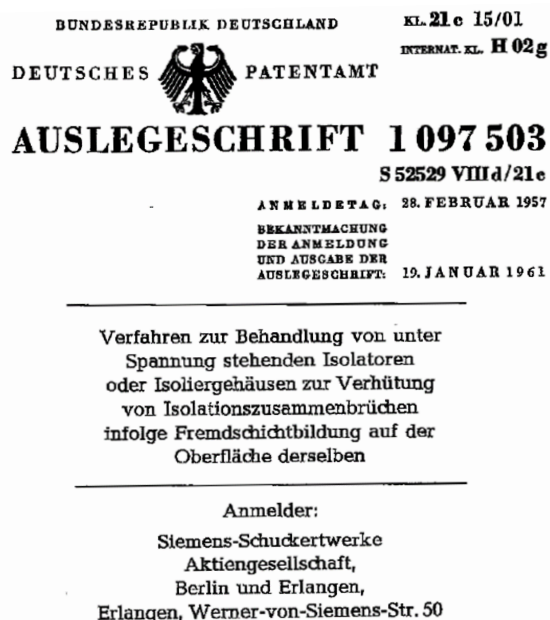


Abbildung 4: Deckblatt zum Patent der Siemens-Schuckertwerke von 1957 [4]

Diese Thematik, die Bewertung der elektrischen Leitfähigkeit der Fremdschichten an Isolierbauteilen, die Bewertung des Benetzungszustandes

und der damit einher gehenden fremdschichtinitiierten Entladungen an befeuchteten Oberflächen, deren Modellierung und Beeinflussung, waren und sind Forschungsgegenstand an der Zittauer Hochschule [5], [6], [7], [8]. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich in der zweiten Ausgabe des Buches Silikon-Verbundisolatoren [9].

Heute wird die hydrophobe Wirkung von Siliconelastomeroberflächen (Abbildung 5) und das Vermögen der Siliconelastomere zum Hydrophobietransfer bereits bei der Dimensionierung der Isolierbauteile ausgenutzt [10], [11].



Abbildung 5: Tropfenbelag auf dem Schirm eines Kabel-Endverschlusses aus Siliconelastomer

Seit etwa 1990 bietet die Wacker Chemie AG ein vollständiges Portfolio an Siliconelastomeren für alle relevanten Isolierbauteile der Mittel- und Hochspannungstechnik an (Abbildung 6, Abbildung 7, Abbildung 8, Abbildung 9).



Abbildung 6: Verbund-Langstabisolatoren mit Siliconelastomer-Hülle, Design mit Unterrippen



Abbildung 7: Verbund-Hohlisolator mit Siliconelastomer-Hülle



Abbildung 8: Beschichtung von Porzellandurchführungen eines Transformators mit Siliconcoating



Abbildung 9: Hochspannungs-Kabelmuffe aus Siliconelastomeren; schwarz: Steuererteil und äußere leitfähige Beschichtung, weiß: Isoliermaterial

Tabelle 1: Eigenschaften von Siliconelastomeren und ihre Bedeutung für die daraus gefertigten Bauteile der elektrischen Isoliertechnik

	Hydrophobie	UV-Beständigkeit	Verarbeitungseigenschaften	Flammwidrigkeit	anhaltende Elastizität	dielektr. Eigenschaften	Wärmebeständigkeit
Silicon-Isolierflüssigkeiten				•		•	•
Kabelmuffen					•	•	
Kabel-Endverschlüsse	•	•	•	•	•		
Ableiter	•	•		•			
Verbund-Hohlisolatoren	•	•	•	•			
Verbund-Langstabisolatoren	•	•		•			
Coatings	•						
• bei der Anwendung entscheidend							
• vorteilhaft im Vergleich zu anderen Isolierstoffen oder technischen Lösungen							

Die vorteilhaften Eigenschaften der Siliconelastomere werden bei diesen Bauteilen in unterschiedlicher Weise genutzt (Tabelle 1). Interessanterweise gibt es für jede Anwendung eine Eigenschaft, die sich bei der Entwicklung der Bauteile mit Siliconelastomeren als besonders wichtig gezeigt hat. So ist es bei den Siliconbeschichtungen für Isolatoren (Coatings) z.B. deren anhaltende Hydrophobie gewesen, die sie im Vergleich zu anderen Lösungen ausgezeichnet hat.

Wichtigste Bestandteile aller Siliconelastomere für die gezeigten Bauteile sind vinyl-funktionalisiertes PDMS (Abbildung 10) und hochdisperse Kieselsäure als mechanisch verstärkender Füllstoff.

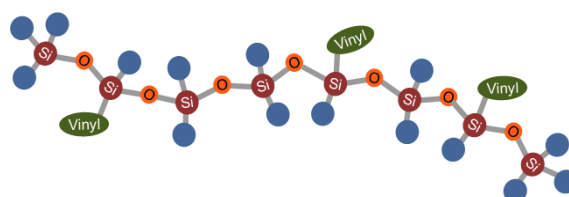


Abbildung 10: PDMS, funktionalisiert mit Vinylgruppen, die eine gesteuerte Vernetzung erlauben

Die hochdisperse Kieselsäure wird bei der Wacker Chemie AG flammhydrolytisch aus Silanen hergestellt. Ihre Eigenschaften können gezielt für die jeweilige Anwendung beeinflusst werden. Viele Kieselsäuren werden zusätzlich mit Silanen behandelt, so dass sich nach Vernetzung der PDMS-Kieselsäure-Gemische (Silicone-Base) für die jeweilige Anwendung optimierte mechanische Eigenschaften erzielen lassen. Für die Fertigung von Siliconkautschuken kommen wahlweise weitere Inhaltsstoffe wie Sekundärfüllstoffe, Ruße, Hitzestabilisatoren, Farbpasten und Vernetzer zum Einsatz.

Im Bereich der elektrischen Isoliermaterialien werden daneben auch Siliconflüssigkeiten, reine, meistens nicht reaktive PDMS, verwendet (Abbildung 11). Diese Flüssigkeiten weisen neben gutem Isoliervermögen bei sehr niedrigem elektrischem Widerstand vor allem eine ausgezeichnete Wärme- und Oxidationsbeständigkeit und ein hervorragendes Verhalten im Brandfall auf.

Mit geeigneten Füllstoffen und Stabilisatoren versehen, können die Flüssigkeiten auch zu Siliconpasten weiterverarbeitet werden, die z.B. für Montagezwecke an Kabelgarnituren Verwendung finden.



Abbildung 11: Siliconflüssigkeiten für den Einsatz als Isolieröle

Eine in der Mittel- und Hochspannungstechnik noch wenig verbreitete Gruppe von Siliconen sind die sogenannten Silicongele, sehr weiche, vernetzte Produkte, die sich bisher vor allem für Isoliertaufgaben in der hochwertigen Leistungselektronik etabliert haben. Erste erfolgreiche Anwendungen in der Energietechnik zeigen, dass die sehr geringe Viskosität des unvernetzten Materials beim Verguss und ihre geringe Härte im vernetzten Zustand, oft im Bereich von Shore 00 bzw. mit Penetrometern gemessen (Abbildung 12), auch hier vorteilhaft ausgenutzt werden können.



Abbildung 12: Beispiel einer Penetrometermessung an einem Silicongel

Die Siliconharze, bisher verbreitet eingesetzt für die Imprägnierung hochwertiger elektrischer Maschinen, z.B. bei Antriebsmotoren für Lokomotiven, könnten sich in der Zukunft auch als Bindemittel für Siliconharzformstoffe einen Weg in den Bereich der elektrischen Isolierbauteile bahnen. Die besondere Eigenschaft der Siliconharze ist ihre hohe Wärmebeständigkeit, so dass sich Bauteile mit Wärmeklasse R, also einer Dauerbeständigkeit bei 220°C, realisieren lassen [12].

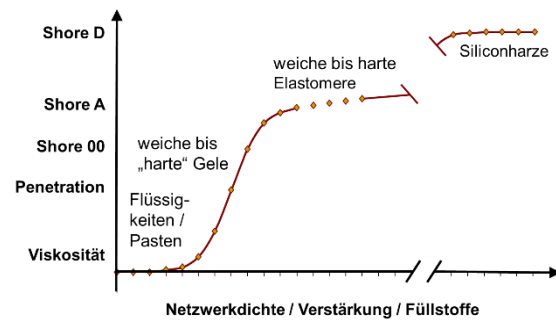


Abbildung 13: Spektrum der Härte von Siliconprodukten für den Mittel- und Hochspannungsbereich

Heute stehen Silicone für elektrische Isolieranwendungen als Flüssigkeiten, Gele, Elastomere und Harze zur Verfügung. Je nach Einsatzzweck kann dabei die Härte des vernetzten Isolierstoffs durch die Modifikation der Netzwerkdicke der Polymere, durch die Modifikation primärer Füllstoffe (Verstärkung) oder durch Füllstoffe erfolgen (Abbildung 13).

Alle Silicone haben dabei einige inhärente Eigenschaften wie z.B.:

- Beständigkeit gegen UV-Bestrahlung und Bewitterung,
- gute dielektrische Eigenschaften und gering ausgeprägte elektrische Alterung,
- vorteilhafte Tieftemperatureigenschaften,
- hohe Wärmebeständigkeit.

Die elastomeren Materialien zeichnen sich außerdem aus durch:

- Hydrophobie und Hydrophobietransfer,
- gute elektrische Erosions- und Lichtbogenbeständigkeit und
- sehr gute Flammwidrigkeit.

Im Folgenden soll auf die Vernetzungssysteme von Siliconelastomeren eingegangen werden.

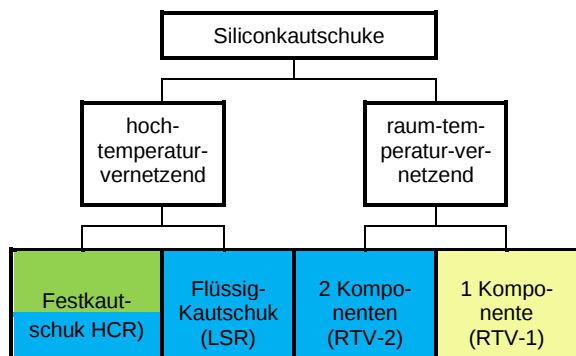
2. Vernetzungssysteme von Siliconelastomeren für Formteile

Siliconkautschuke werden aus der Sicht der Verarbeiter meist in hoch- und raumtemperaturvernetzende Produkte unterschieden (Abbildung 14). Die Vernetzung der hochtemperaturvernetzenden Kautschuke erfolgt wahlweise mit Peroxiden, wobei diese Technologie auf die Festkautschuke (high consistency rubber - HCR) beschränkt ist. Moderne Festkautschukprodukte können auch per Additionsvernetzung vernetzt werden. Man unterscheidet dabei zwischen 1- und 2-Komponenten-Systemen.

Die Flüssigkautschuke (liquid silicone rubber - LSR) werden immer per Additionsvernetzung

verarbeitet und liegen immer als 2-Komponenten-Systeme vor.

Einige raumtemperaturvernetzende Produkte werden als 2-K-Additionssysteme gefertigt, während andere als kondensationsvernetzende 1-K-Systeme angeboten werden. In diesem Beitrag soll das Augenmerk auf der Vernetzung mit Peroxiden und auf der platinkatalysierten Additionsvernetzung liegen.



Grün - Peroxidvernetzung
Blau - Additionsvernetzung
Gelb - Kondensationsvernetzung

Abbildung 14: Überblick zu Vernetzungssystemen von Silikonkautschuken

2.1. Peroxidische Vernetzung

Peroxide sind chemische Substanzen, die Peroxygruppe $-O-O-$ enthalten. Es stehen verschiedene Peroxide für die Vernetzung von Silikonkautschuken zur Verfügung, so z.B. das Dicumylperoxid (Abbildung 15).

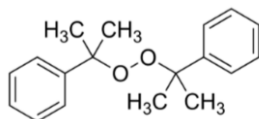


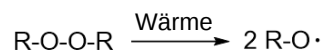
Abbildung 15: Strukturformel des Dicumylperoxids

Peroxide werden durch Erwärmung zersetzt und so aktiviert. Zunächst erfolgt dabei eine Radikalbildung, wie sie in der Abbildung 16, oben, prinzipiell gezeigt ist.

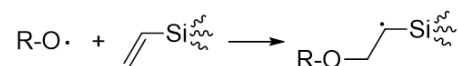
Das aktive Sauerstoffradikal wird zunächst an die Vinylgruppe des Vinylsiloxans addiert. So dann erfolgt mit der Methylgruppe einer weiteren Siloxankette die Bildung einer Alkylenbrücke.

Die Peroxidvernetzung ist auch mit Siloxanen ohne Vinylgruppen möglich. Allerdings lässt sie sich dort weniger gut steuern [1].

Radikalbildung



Radikalische Addition an Vinylsiloxan



Bildung von Alkylen-verbrückten Siloxanen

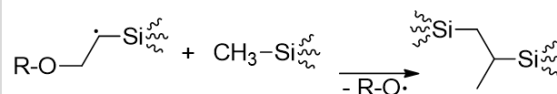


Abbildung 16: Vernetzung eines Vinylsiloxans mittels Peroxids

2.2. Additionsvernetzung

Die Additionsvernetzung wird auch als Hydrosilylierung bezeichnet. Es handelt sich dabei um eine Platin-katalysierte Additionsvernetzung der Si-H - Gruppen im Vernetzer und der Vinylgruppen des Polymers zu C-C-Bindungen zwischen den PDMS-Ketten (Abbildung 17).

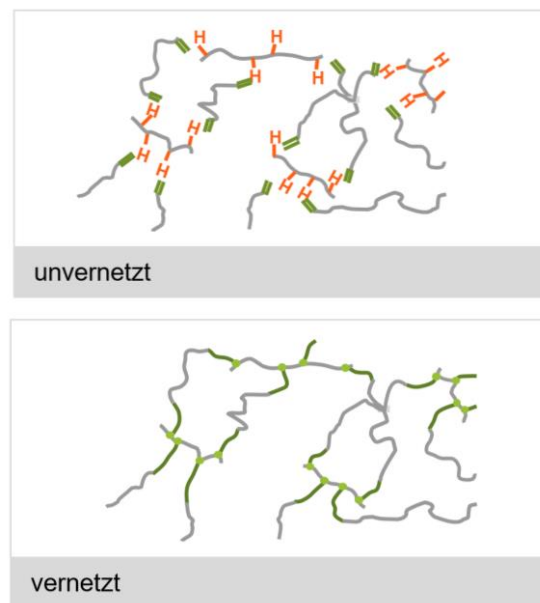


Abbildung 17: Vernetzung der Si-H - und der Si-Vinylgruppen in additionsvernetzenden Silikonkautschuken

Diese Reaktion benötigt im Beisein des Platinkatalysators eine nur sehr geringe Aktivierungsenergie und geht auch bereits bei niedrigen Temperaturen vonstatten. Um dennoch eine

gute Transport- und Lagerfähigkeit der additionsvernetzenden Siliconkautschuke zu erreichen, werden diesen Kautschuken Inhibitoren zugegeben. Sie steuern und limitieren aber auch die Geschwindigkeit der Verarbeitung bei erhöhten Temperaturen.

Additionsvernetzende Kautschuke vernetzen meist schneller bzw. bei niedrigerer Temperatur (Abbildung 18).

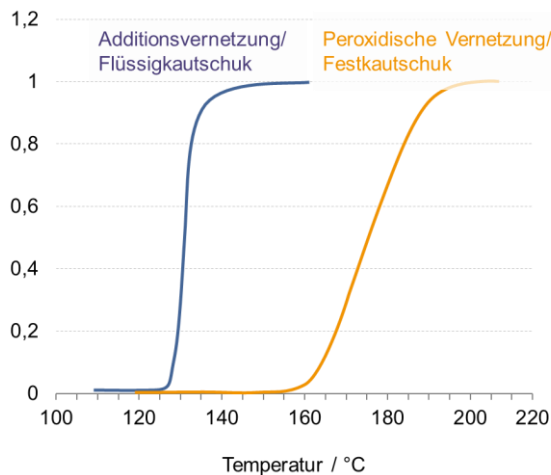


Abbildung 18: Vergleich der Rheologie eines additions- und peroxidisch vernetzenden Festkautschuks

Im Vergleich zur peroxidischen Vernetzung kann die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Additionsvernetzung durch Variation der Katalysator- und der Inhibitormenge gezielt gesteuert werden. So gibt es heute gezielt langsam und schnell eingestellte Kautschuke, die zu Elastomeren der gleichen Härte vernetzen. Andererseits kann man mit schnell eingestellten Kautschuken auch wahlweise eine niedrigere Formtemperatur nutzen.

Weitere Vorteile der Additionsvernetzung im Vergleich zur peroxidischen Vernetzung sind:

- die Spaltprodukte der Peroxide werden vermieden,
- Temperung kann bei vielen technischen Produkten vermieden werden,
- deutliche Verkürzung der Zykluszeit,
- niedrigere Formtemperatur -> weniger Wärmeenergie, dadurch
- Verringerung der Kosten möglich.

Seit einigen Jahren stehen neuartige Platinkatalysatoren für die Hydrosilylierung zur Verfügung. Diese sind inaktiv, solange sie nicht durch Belichtung mit UV-Licht aktiviert werden (Abbildung 19).

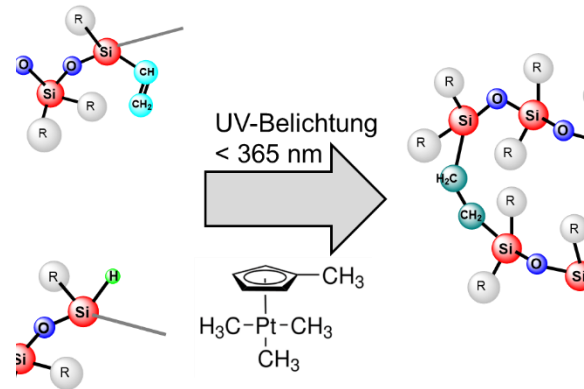


Abbildung 19: Prinzip der UV-initiierten Hydrosilylierung von Siliconkautschuken

Diese Katalysatoren wurden zuerst in Verguss-Siliconen für elektronische Komponenten eingesetzt. Dort sind erhöhte Temperaturen bei der Vernetzung nicht erwünscht. Mittlerweile gibt es mehr und mehr Anwendungen auch für die Fertigung von Formteilen. Besonders für die Herstellung dickwandiger und großvolumiger Bauteile kann diese Technologie vorteilhaft sein. Zum einen ist bei der UV-initiierten Vernetzung die Aufheizung des Kautschuks in der Form nicht notwendig. Dies ist vorteilhaft, weil die Aufheizzeit bei großvolumigen Teilen wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit des Kautschuks in erheblichem Maße die Zyklusdauer bestimmt.

Die vorliegenden Erfahrungen aus Laborversuchen mit UV-initiierte Additionsvernetzung sind wie folgt:

- UV-Systeme sind eher weniger empfindlich gegenüber thermischer Aktivierung,
- die Topfzeit ist vergleichsweise lang,
- Siliconelastomere (ohne Farbe) sind sehr gut durchlässig für UV-Licht und können bis zur Tiefe von etwa 2 cm gut durchstrahlt werden,
- die Aktivierung des Kautschuks kann durch Bestrahlung in einer durchstrahlbaren Form oder außerhalb der Form, z.B. bei Durchfließen eines Quarzglasröhrchens erfolgen,
- UV-durchstrahlbare Formen können aus Quarzglas oder aus Polycarbonat hergestellt werden,
- Die Verwendung solcher Formen für großvolumige Bauteile erscheint nach Einschätzung der Autoren nicht wirtschaftlich umsetzbar,
- Bei Verwendung einer externen Bestrahlungseinheit kann durch geeignete Gestaltung und einer nachgeschalteten Farbzuführung das belichtete Material in einem sehr kurzen statischen Mischer eingefärbt werden,
- die Intensität der Aktivierung ist proportional zur UV-Dosis pro Volumeneinheit,

- nach der Belichtung geht die sehr schnelle Additions-Vernetzungsreaktion, steuerbar auch durch die Temperatur vor sich,
- nach Beginn der Reaktion läuft diese vollständig auch in Dunkelheit ab,
- die Eigenschaften des vernetzten Kautschuks sind weitgehend unabhängig von der UV-Dosis während der Bestrahlung, sofern die Dosis hoch genug ist, die Vernetzung in Gang zu setzen,
- wie bei herkömmlichen LSR treten kein chemischer Schwund und keine Spaltprodukte auf.

Bei geringerer Formtemperatur ist die thermische Ausdehnung des Siliconkautschuks in der Form geringer, was sich z.B. in besserer Qualität der Trennnähte auswirkt. Die Implementierung der Technologie wird gegenwärtig vor allem durch hohe Kosten der Katalysatoren gebremst.

Literatur

- [1] Tomanek, A.: Silicone und Technik, Carl Hanser Verlag, ISBN: 9783446160323
- [2] Dittmeyer, R., Keim, W., Kreysa, G., und Oberholz, A.: Winnacker-Küchler: Chemische Technik, Prozesse und Produkte, Band 5: Organische Zwischenverbindungen, ISBN: 9783527307708
- [3] Müller, Richard: Patent DD000000001757B1: Verfahren zur Herstellung von Silikonkunststoffen, 24.08.1952
- [4] Siemens-Schuckertwerke: Auslegeschrift 1 097 503: Verfahren zur Behandlung von unter Spannung stehenden Isolatoren oder Isoliergehäusen zur Verhütung von Isolationszusammenbrüchen infolge Fremdschichtbildung auf der Oberfläche derselben, 19.01.1961
- [5] Schmuck, F.: Zur zeitraffenden Alterungsprüfung von Silikongummi-Oberflächen unter Fremdschichtbelastung und simultaner 50-Hz-Spannungsbeanspruchung, Dissertation, TH Zittau, 1992
- [6] Hofmann, J.: Elektrische TE- und Ableitstrommessungen mit Impulsspannung an polymeren Isolierstoffoberflächen mit Tropfenbelägen zur Diagnose des Oberflächenzustandes - am Beispiel von Elastomeren, Dissertation, TH Zittau, 1995
- [7] Lambrecht, J.: Über Verfahren zur Bewertung der Hydrophobieigenschaften von Silikonelastomer-Formstoffen, Dissertation, TU Dresden, 2001
- [8] Bär, C.: Bewertung dynamischer Hydrophobieigenschaften polymerer Isolierstoffe mit dem dynamischen Tropfenprüfverfahren unter Wechsel- und Gleichspannungsbeanspruchung, Dissertation, TU München, 2016
- [9] Papailiou, K., Schmuck, F.: Silikon-Verbundisolatoren, Werkstoffe, Dimensionierung, Anwendungen, 2. Auflage, ISBN 978-3-662-64248-1
- [10] IEC/TS 60815-3, Selection and dimensioning of high-voltage insulators intended for use in polluted conditions - Part 3: Polymer insulators for a.c. systems
- [11] IEC/TS 60815-4, Selection and dimensioning of high-voltage insulators intended for use in polluted conditions - Part 4: Insulators for d.c. systems
- [12] Lambrecht, J., Hindelang, K., Winterer, M.: Novel Silicone Resin Binder and Compound for Thermally Demanding Applications, Nord-IS, Trondheim, June 2022, <https://www.ntnu.no/ojs/index.php/nordis/article/view/4721/4508>